

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-298991

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

C08J 11/06
C08J 11/06
B29B 17/00
C08L 67/02
C08L 69/00
// B29K 67:00
B29K 69:00
B29K105:26

(21)Application number : 05-089736

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1993

(72)Inventor : OMAE TADAYUKI
YAMAGUCHI NOBORU
CHIKANARI KENZOU

(54) METHOD FOR RECOVERING RECYCLING RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently carry out the recovery of a recycling resin, excellent in molding processability without any problems of environmental pollution by crushing a molding processed product composed of a thermoplastic resin, etc., and melt kneading the resultant resin pieces with a prescribed amount of an epoxy group-containing ethylenic copolymer.

CONSTITUTION: The recovery of a recycling resin is carried out by melt kneading (A) 100 pts.wt. resin pieces prepared by crushing a molding processed product such as a bottle or a compact disc composed of a thermoplastic resin such as a saturated polyester resin or a polycarbonate resin or a thermoplastic resin composition with (B) 0.1-30 pts.wt. epoxy group-containing ethylenic copolymer such as ethylene-glycidyl methacrylate copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

L1 ANSWER 5 OF 6 WPINDEX COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1995-011971 [02] WPINDEX

DNC C1995-005403

TI Recovery of recycling resin providing high impact strength, - by mixing resin flakes prep'd from thermoplastic resin with epoxy-gp contg ethylene copolymer, melting and kneading.

DC A13 A28 A31

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 06298991 A 19941025 (199502)* 10p C08J011-06 <—

ADT JP 06298991 A JP 1993-89736 19930416

PRAI JP 1993-89736 19930416

IC ICM C08J011-06

ICS B29B017-00; C08L067-02; C08L069-00

ICI B29K067:00, B29K069:00, B29K105:26

AB JP 06298991 A UPAB: 19950117

(A) 100 pts. wt. of resin flakes prepared by crushing moulded parts which comprise a thermoplastic resin or its composition and (B) 1-30 pts. wt. of an epoxy group-containing ethylene copolymer are mixed, melted, and kneaded.

Pref. the thermoplastic resin (A) is a saturated polyester resin or a polycarbonate resin. The thermoplastic resin composition (A) is a composition comprising at least 2 kinds of thermoplastic resins selected from satd. polyester resins, polycarbonate resins, polyamide resins, ABS resins, polystyrene resins, AS resins, polyarylene sulphide resins, polyarylene ester resins, and polyphenylene ether resins. The resin flakes (A) are prepared by crushing PET bottles and/or polycarbonate compact discs. The epoxy group-containing ethylene copolymer consists of (a) 60-99 wt.% of an ethylene unit, (b) 0.1-30 wt.% of an unsatd. carboxylic acid glycidyl ester unit or ether unit, and (c) 0-40 wt.% of an ester unit selected from ethylenic unsatd. compound units.

USE/ADVANTAGE - The process provides recycling resins with a high impact strength and good mouldability and solves plastic environmental pollution problems.

Dwg. 0/0

FS CPI

FA AB: GI

MC CPI: A04-G08A; A05-A04; A05-E01C; A05-E06; A11-C03A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298991

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 11/06	Z A B	7310-4F		
	C F D	7310-4F		
B 2 9 B 17/00	Z A B	9350-4F		
C 0 8 L 67/02	L P C	8933-4 J		
69/00	L P P	9363-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平5-89736	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 4 月16日	(72)発明者	大前 忠行 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	山口 登 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
		(72)発明者	近成 謙三 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 リサイクル用樹脂の回収方法

(57)【要約】

【目的】 廃棄された成形加工製品からリサイクル用樹脂を回収する方法を提供する。

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片 1 0 0 重量部に対して、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体 0. 1 ~ 3 0 重量部を溶融混練することを特徴とするリサイクル用樹脂の回収方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片100重量部に対して、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体0.1~30重量部を溶融混練することを特徴とするリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項2】 (A) 熱可塑性樹脂が、飽和ポリエステル樹脂である請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項3】 (A) 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項4】 (A) 熱可塑性樹脂組成物が、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ABS系樹脂、ポリスチレン系樹脂、AS樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリアリーレンエステル樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂の中から選ばれる少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる組成物である請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項5】 (A) 樹脂片が、ポリエチレンテレフタレート樹脂からなるボトルを破碎して得られる樹脂片である請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項6】 (A) 樹脂片が、ポリカーボネート樹脂からなるコンパクトディスクを破碎して得られる樹脂片である請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項7】 (A) 樹脂片が、異なる熱可塑性樹脂または異なる熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる少なくとも2種類の樹脂片の混合物である請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項8】 樹脂片の混合物が、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片とポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片の混合物である請求項7記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項9】 樹脂片の混合物のうち、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片と、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を予め溶融混練し、これに後段でポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片を溶融混練する請求項8記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項10】 樹脂片の混合物のうち、ポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片と、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を予め溶融混練し、これに後段で飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片を溶融混練する請求項8記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【請求項11】 (B) エポキシ基含有エチレン共重合体が、(a) エチレン単位が60~99重量%、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位が0.1~30重量

%(c) エチレン系不飽和化合物単位より選ばれるエステル単位が0~40重量%からなる請求項1記載のリサイクル用樹脂の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、廃棄された成形加工製品からリサイクル用樹脂を回収する方法に関する。より詳細には、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片に、エポキシ基含有エチレン共重合体を溶融混練することを特徴とするリサイクル用樹脂の回収方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 現在、飽和ポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂などの熱可塑性樹脂またはこれらの熱可塑性樹脂組成物は、その優れた成形加工性、衛生性、外観性、耐熱性、耐候性及び安価等の点から容器、包装用フィルム、家庭雑貨、事務機器、電気・電子部品、自動車用部品などの成形材料としてさまざまな分野で利用されている。このような熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品の使用量は多く、また現在も年々増加する傾向にあるとともに使用済みで不要となり、廃棄される成形加工製品の量も益々増加して社会的問題となっている。

【0003】 使用済み等で不要になった成形品は、多くの場合、焼却または土中に埋めることにより処分されていた。しかしながら、プラスチックの焼却には、特殊な焼却設備が必要であるうえに、多量のエネルギーを要する。また、焼却の際に発生する燃焼ガスが、大気汚染などの問題を引き起こす場合がある。一方、土中に埋める場合には、これらが土壌に還元することがないため、廃棄物公害となり、またその量における限界がある。いずれの場合も環境破壊につながり、社会的問題となっている。

【0004】 飽和ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂は、これら自身、衝撃特性がよくないため、一度、各種の成形加工により製品とした場合に、熱的な劣化を伴うことにより、さらに衝撃特性が低下することから、ほとんど再生利用されていないのが現状である。例えば、これらの成形製品を破碎したものを、再度成形した場合には、容易に破損してしまうため、所望の成形品がまったく得られないか、または例え得られたとしても、それらの物性が著しく低下するため実用に供することができなかった。

【0005】 一方、リサイクルによる廃プラスチックの再利用に関しては、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂製品の廃棄物を破碎した後、該破砕片にポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、アスファルトなどの熱可塑性材料や改質材料を混合し、スクリー式押出機で複合材を得ることにより廃棄物を利用処理する方法が提案されている(特開平2-215514号公報)。ま

た二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、シートまたはその廃棄物の粗碎片と、繊維、接着剤を添加して得られた複合材料が提案されている（特開平3-277511号公報）。しかしながら、これらの技術では、廃棄物に添加される熱可塑性材料、改質材及び接着剤が、実用的に利用し得るものではなく、得られた再生品の物性が未だ十分ではない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる、廃棄物となった成形加工製品のリサイクルについて鋭意検討した結果、これらの成形加工製品を破碎し、これに特定の構造を有するエチレン系共重合体を熔融混練することにより、熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物を容易に回収し、リサイクルできることを見出し、本発明を完成させた。

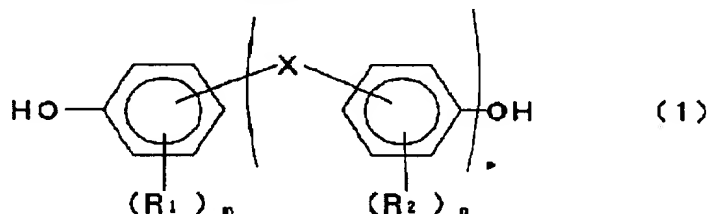
【0007】すなわち、本発明は、(A)熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片100重量部に対して、(B)エポキシ基含有エチレン共重合体0.1~30重量部を熔融混練することを特徴とするリサイクル用樹脂の回収方法を提供するものである。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン系樹脂、AS系樹脂、ABS系樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリアリーレンエステル樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂の中でも、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が

好ましい。

【0009】飽和ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸成分の少なくとも40モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分及びジオール成分からなるものである。上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、例えばアジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸の単独ないしは混合物が挙げられる。また上記ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオールなどの脂肪族ジオール、脂環式ジオールの単独または混合物が挙げられる。これらの飽和ポリエステル樹脂の中でもポリエチレンテレフタレート(PET)及び/またはポリブチレンテレフタレート(PBT)が、本発明の効果をより望ましく発揮する。

【0010】また、(A)ポリカーボネート樹脂(PC)とは、下記一般式(1)（ただし、Xは炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のアルキリデン基、炭素数4~8のシクロアルキレン基、-O-、-S-、-SO₂-からなる群から選ばれた基、R₁及びR₂はハロゲン及び炭素数1~12のアルキル基であって、同一でも異なってもよい。m及びnは0~4の整数、pは0または1の整数である。）で示される2価フェノールと炭酸誘導体を縮合して得られるものを主たる構造とするものである。



この一般式の具体的化合物としては、ビスフェノールA、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス-(3',5'-ジブromo-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、レゾルシン、ハイドロキノンなどが挙げられる。このうちビスフェノールAが好ましい。炭酸誘導体としては、例えばホスゲン、ジフェニルカーボネート、ビスフェノールAのハロホルメートなどが挙げられる。このうちホスゲン及びジフェニルカーボネートが好ましい。

【0011】ポリアミド樹脂(PA)とは、3員環以上のラクタム、重合可能なω-アミノ酸、2塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られ、例えば、ポリアミド4,6、ポリアミド6,6、ポリアミド

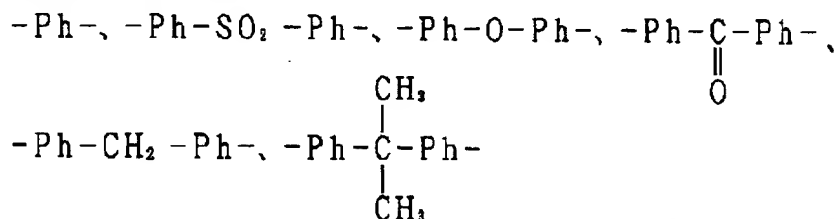
6,10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6,12のような脂肪族ポリアミド樹脂、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミドのような芳香族ポリアミド樹脂が挙げられる。これらの中でも特にポリアミド6、ポリアミド6,6およびポリアミド12が好ましい。

【0012】ポリスチレン系樹脂(PS)とは、芳香族ビニル化合物からなる重合体である。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどのアルキル置換スチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレンなどのα-アルキ

ル置換スチレン、クロルスチレンなどのハロゲン置換スチレンなどが挙げられる。また必要に応じて、エチレン系不飽和カルボン酸エステル、アミド基を有するビニル化合物などのその他の共重合可能な化合物を共重合して使用することができる。また、ゴム状重合体を共重合あるいはグラフト重合した高衝撃性ポリスチレン(HIPS)にも利用できる。ここで述べたゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン、ポリイソブレン、天然ゴムなどのジエン系ゴム状重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、アクリル系ゴムなどの非ジエン系ゴム状重合体等が挙げられる。これらのゴム状重合体は単独または2種以上混合して使用することも可能である。また共役ジエン系ゴム状重合体と非共役ジエン系ゴム状重合体を混合して使用することもできる。

【0013】AS樹脂は、シアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物を重合してなる共重合体である。シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。芳香族ビニルについては上述のポリスチレン系樹脂で用いられるものと同様である。

【0014】ABS系樹脂とは、ゴム状重合体、シアン化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物を重合してな



等の2価の芳香族残基(但し、Phはフェニル基を表す。)であり、Cl、Br、CH₃等の置換基が芳香環に導入されることもある。これらは、多官能性モノマーの共重合や種々の官能基をもつモノマーのグラフト等必要に応じて変性されていてもかまわない。特に代表的なものは、一般式 $-(\text{Ph}-\text{S})-$ で表されるポリフェニレンサルファイド(PPS)である。

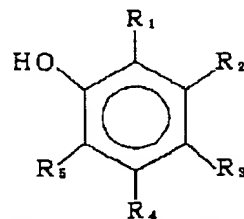
【0016】ポリアリーレンエステル樹脂(PAR)とは、ポリカーボネート樹脂で述べた2価フェノールまたはそのジアセテート等の誘導体と、飽和ポリエステル樹脂で述べた芳香族ジカルボン酸またはその酸クロリド及びフェニルエステル等の誘導体を縮合重合して得られるものを主たる構造とする。これらは、多官能性モノマーの共重合や種々の官能基をもつモノマーのグラフト等必要に応じて変性されていてもかまわない。特に代表的なものはビスフェノールA残基およびテレフタル酸残基およびイソフタル酸残基からなる構造を有するものである。

【0017】ポリフェニレンエーテル樹脂(PPE)とは、下記一般式で示されるフェノール(式中、R₁~R₅は水素、Cl、Brなどのハロゲン原子、メチル基、

共重合体である。ゴム状重合体としては、ジエン系ゴム状重合体および非ジエン系ゴム状重合体を使用することができる。ジエン系ゴム重合体としては、例えばポブタジエン、ブタジエンースチレン共重合体、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、天然ゴムなどが挙げられる。非ジエン系ゴム状重合体としては、例えばエチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体、アクリル系ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は単独または2種以上混合して使用することも可能である。また、共役ジエン系ゴム状重合体と非共役ジエン系ゴム状重合体を混合して使用することもできる。シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレンなどが挙げられる。また必要に応じて、エチレン系不飽和カルボン酸エステル、アミド基を有するビニル化合物などのその他の共重合可能な化合物を共重合して使用することができる。

【0015】ポリアリーレンサルファイド樹脂としては、一般式 $-(\text{Ar}-\text{S})_n-$ で表される重合体であり、Arとしては、例えば

エチル基、アリル基、フェニル基等の炭化水素基またはヒドロキシメチル、シアノエチル、クロロフェニル等の置換炭化水素基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。)の1種または2種以上と酸化重合して得られる重合体である。



これらは、多官能性モノマーの共重合や種々の官能基をもつモノマーのグラフト等必要に応じて変性されていてもよい。特に代表的なものは、2, 6-ジメチルフェノールまたは2, 6-ジフェニルフェノールの単独重合体および大量部の2, 6-キシレノールと少量部の3-メチル-6-tert-ブチルフェノールまたは2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合体が挙げられる。

【0018】本発明における熱可塑性樹脂組成物としては、特に限定されるものではなく、例えば飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、A

BS系樹脂、ポリスチレン系樹脂、AS樹脂、ポリアリーレンサルファイド樹脂、ポリアリーレンエステル樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂の中から選ばれる少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる組成物が挙げられる。また、本発明における熱可塑性樹脂組成物としては、前記熱可塑性樹脂の一種または2種以上とポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはそのケン化物などのポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の熱可塑性樹脂の熔融混合物等が挙げられる。具体的には、飽和ポリエステル樹脂/ポリカーボネート樹脂、飽和ポリエステル樹脂/ABS系樹脂、飽和ポリエステル樹脂/ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂/ABS系樹脂、ポリカーボネート樹脂/ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂/ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン系樹脂/ポリフェニレンエーテル樹脂、飽和ポリエステル樹脂/ポリアリーレンサルファイド樹脂、飽和ポリエステル樹脂/ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂/ポリオレフィン系樹脂、飽和ポリエステル樹脂/塩化ビニリデン樹脂等の熱可塑性樹脂組成物が挙げられる。中でも、PC/PBT、PC/PET、PBT/PPE、PC/ABS、PA/PPE、PS/PPE、PET/PE、PET/塩化ビニリデン樹脂、PBT/PP、PA/PP、PA/PE等が好ましい。

【0019】(A)成分における成形加工製品とは、ブロー成形法、射出成形法、押出成形法などの成形方法により成形した製品をいう。ブロー成形法による製品としては、例えばボトル類が挙げられ、より具体的にはジュース、水などの飲料用をはじめとした食品容器、化粧品容器、医薬品容器などが挙げられる。また、射出成形法による製品としては、例えば事務機器、電気製品、自動車などに使用されている種々の部品などが挙げられ、より具体的にはコンパクトディスク等のディスク類、カバー類、ケース類などが挙げられる。押出成形法による製品としては、例えば各種用途に応じたシート類、フィルム類、チューブ類などが挙げられる。

【0020】破碎された樹脂片においては、破碎の方法や樹脂片の大きさ、形状は特に限定されるものではなく、例えば押出機で熔融混練する際に、押出機にフィード可能な大きさ、形状であればよい。例えば、樹脂片の大きさとしては、通常0.5~20mmである。また、樹脂片の形状としては、例えば球状、フレーク状、ブロック状、粉状及びペレット状等であればよい。破碎の方法については、成形加工製品をもとの大きさよりも細かく砕くものであれば、特に限定されるものではなく、通常用いられているロール等の破碎機でよい。また、これらの樹脂片を、押出機等を用いてペレット状にした場合も、もとの樹脂片と全く同様に本発明に適用することができる。さらに、樹脂片が、射出成形等の加工工程にお

いて、製品以外の不要物として発生するバリやライナー部等であってもよい。

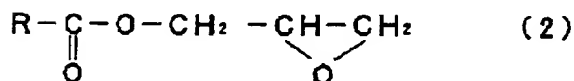
【0021】本発明で用いる樹脂片が、異なる熱可塑性樹脂または異なる熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる少なくとも2種類の樹脂片の混合物であってもよい。例えば、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片とポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片の混合物などが挙げられる。さらに、本発明の樹脂片が前記した熱可塑性樹脂または異なる熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片とこれら以外のポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはそのケン化物などのポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等の熱可塑性樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片の混合物であってもよい。例えば、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片とポリオレフィン系樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片の混合物、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片と塩化ビニリデン樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片の混合物などが挙げられる。以上の樹脂片の混合物は、多層構造体など2種以上の熱可塑性樹脂がひとつの成形加工製品を形成している場合も包含する。

【0022】(A)熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破碎して得られる樹脂片は、おのおの単独、または併用する以外に、これらに更に新しい熱可塑性樹脂及び/または新しい熱可塑性樹脂組成物を添加してもよい。例えば、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られた樹脂片に、新しい飽和ポリエステル樹脂、新しいポリカーボネート樹脂及び新しい熱可塑性樹脂組成物を添加してもよいし、またポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品を破碎して得られた樹脂片に、新しい飽和ポリエステル樹脂、新しいポリカーボネート樹脂及び新しい熱可塑性樹脂組成物を添加してもよい。

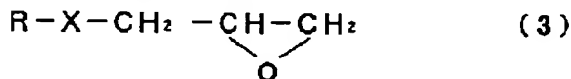
【0023】次に本発明で使用する(B)エポキシ基含有エチレン共重合体は、エポキシ基を含有するエチレン共重合体であればよく、例えば(a)エチレン単位が50~99重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、

(c)エチレン系不飽和化合物単位が0~50重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体が好ましい。

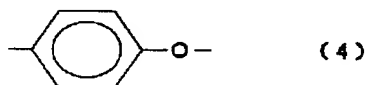
(B)エポキシ基含有エチレン共重合体において(b)不飽和グリシジルエステル単位および不飽和グリシジリエーテル単位とは下記一般式(2)、(3)で表される。



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基である。)



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基であり、 $\text{CH}_2-\text{O}-$ または下記式(4)である。)



【0024】具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0025】また、本発明で用いる(B)エポキシ基含有エチレン共重合体としては、(a)エチレン、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステルまたは不飽和グリシジルエーテル、及び(c)エチレン系不飽和化合物の3元以上の多元共重合体を使用することもできる。この(c)エチレン系不飽和化合物としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジメチルスチレンなどのスチレン類などが挙げられる。

【0026】(B)エポキシ基含有エチレン共重合体としては、例えば、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート3元共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-エチルアクリレート3元共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル3元共重合体等が挙げられる。中でもエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート3元共重合体及びエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル3元共重合体が好ましい。

【0027】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(JIS K6760)は、特に限定されるものではないが、0.5～100g/10分が好ましい。

【0028】エポキシ基含有エチレン共重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば不飽和エポキシ化合物が共重合体の主鎖中に導入されるランダム共重合法および不飽和エポキシ化合物が共重合体の側鎖として導入されるグラフト共重合法のいずれでも可能である。具体的な製造方法としては、不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法、ポリエチレンまたはエチレン系共重合体に不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。

【0029】本発明で用いるエポキシ基含有エチレン共重合体は、エチレン- α オレフィン共重合体ゴム、エチレン- α オレフィン-非共役ジエン3元共重合体ゴム、ブチルゴム、スチレン系ゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等を添加することができる。これらの中でもエチレン-プロピレン、エチレン-ブテン等のエチレン- α オレフィン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-(5-エチリデン-2-ノルボルネン)、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンなどのエチレン- α オレフィン-非共役ジエン3元共重合体ゴムが好ましい。

【0030】上記(B)エポキシ基含有エチレン共重合体の添加量は、(A)樹脂片100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部である。該添加量が0.1重量部未満では、物性的に満足できるものにならず、また30重量部を越えると成形加工性の悪化や満足する機械的物性が得られないという不都合を有する。

【0031】本発明における熔融混練は、一般に使用されている一軸または二軸などの各種押出機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等の混練装置を用いることができる。

【0032】本発明は、(A)異なる樹脂片を二種類以上併用する場合において、(B)エポキシ基含有エチレン共重合体の三者を同時に熔融混練することができる。また、(A)①いずれか一方の樹脂片と(B)エポキシ基含有エチレン共重合体を予め熔融混練し、後段で

(A)②残りの樹脂片を熔融混練することもできる。好ましい混練方法としては、前者の一括混練方法よりも後者の分割混練方法である。例えば、飽和ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品から得られるそれぞれの樹脂片のうち、飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品から得られる樹脂片とエポキシ基含有エチレン共重合体を予め熔融混練し、これに後段でポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品から得られる樹脂片を熔融混練することができる。また、逆にポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品から得られる樹脂片とエポキシ基含有エチレン共重合体を予め熔融

混練し、これに後段で飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品から得られる樹脂片を熔融混練することができる。予め飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品から得られる樹脂片とエポキシ基含有エチレン共重合体を熔融混練すると、得られた成形加工製品の耐衝撃強度が優れる。また、予めポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品から得られる樹脂片とエポキシ基含有エチレン共重合体を熔融混練すると、熔融混練しやすいという特徴を有する。

【0033】本発明により回収されたりサイクル用樹脂は、各種の成形方法で成形することができ、例えばブロー成形、射出成形及び押出成形等の各種成形機で成形できる。

【0034】本発明により回収されたりサイクル用樹脂は、必要に応じて他の成分、例えば顔料、染料、補強剤、充填剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、核剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤等の添加剤を配合することができる。特に、各種の表面処理がなされているガラス繊維、タルク、炭酸カルシウム等の補強剤や充填剤を添加すると、高剛性でしかも耐衝撃強度の高い、有効な材料が得られる。

【0035】上記補強剤、充填剤等の添加剤の添加量は、(A)樹脂片100重量部に対して、通常10~100重量部である。

【0036】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によれば回収されたりサイクル用樹脂は、耐衝撃性、成形加工性をはじめとする諸物性が改良され、優れた物性を有するものであり、再度成形加工して製品を得ることができ、また、本発明はプラスチック公害などの環境問題の対策として極めて有効な手段を提供できる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例中の物性は以下の方法で測定した。

(1) アイゾット衝撃強度

ASTM D256に従って評価した(サンプル厚み1/8インチ、測定温度23℃及び-30℃、Vノッチ付き)。

(2) 曲げ弾性率

ASTM D790に従って評価した(サンプル厚み1/8インチ)。

(3) 熱変形温度

ASTM D648に従って評価した(サンプル厚み1/4インチ、曲げ応力18.6kgf/cm²または4.6kgf/cm²)。

(4) 成形性

5オンスの射出成形機を用いて成形加工し、縦15cm×横20cm×厚み3.2mmの平板試験片を得る際に、10ショット中、破損するサンプルの個数で評価した。

(5) 耐ガソリン性

引張物性測定のためのASTM D790(厚み1/8インチ)による試験片をガソリン中に5%の歪みを与えた状態で、1分間浸漬処理を行った後、引張破断伸びを測定し評価した。得られた結果をガソリンに浸漬処理しないものに対する残率として表示した。

【0038】実施例及び比較例において、(A)熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破砕した樹脂片、(B)エポキシ基含有エチレン共重合体としては、以下のものを用いた。

(1) 熱可塑性樹脂または熱可塑性樹脂組成物からなる成形加工製品を破砕した樹脂片

(A) ①飽和ポリエステル樹脂からなる成形加工製品を破砕した樹脂片

廃ポリエチレンテレフタレート(R-PET): 使用後に回収された飲料用ボトルのフレーク状破砕品(大きさ5~10mm)(REKO社製; オランダ)、MI=70g/10分(280℃、2.16kg荷重)

(A) ②ポリカーボネート樹脂からなる成形加工製品を破砕した樹脂片

廃ポリカーボネート(R-PC): 使用後に回収されたコンパクトディスクのフレーク状破砕品(大きさ1~5mm)(REKO社製; オランダ)、MI=80g/10分(300℃、1.2kg荷重)

(2) エポキシ基含有エチレン共重合体

① 共重合体(1)

E/MA/GMA=66/30/6重量%、MI=9g/10分(190℃、2.16kg荷重)

② 共重合体(2)

E/MA/GMA=66/28/6重量%、MI=20g/10分(190℃、2.16kg荷重)

(3) ガラスファイバー(強化材)

GF:CS-03-MA429(旭ガラスファイバー社製)

(大きさ: 径10μm、長さ3mm)

なお、上記(2)における各略号は、以下のとおり意味する。

E: エチレン、GMA: グリシジルメタクリレート、MA: メチルアクリレート、MAH: 無水マレイン酸、EA: エチルアクリレート

【0039】実施例1

予め除湿乾燥機により140℃、2時間乾燥処理された

(A) 廃棄された飲料用ボトルのフレーク状破砕品と

(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を表1に示した組成でドライブレンド法により配合し、30mmφ二軸押出機を用いてバレル温度260℃で熔融混練し、白色ペレット状の組成物を得た。さらに該組成物ペレットを140℃、2時間、除湿乾燥機で乾燥させた後、5オンスの射出成形機を用いて成形温度280℃、金型温度70℃の条件で物性測定用試験片を作製した。この試験片

の測定結果を表1に示す。

【0040】比較例1

(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法により実施した。測定結果を表1に示す。

【0041】実施例2及び3

サイドフィード装置をバレルの中間に設置した30mmφ二軸押出機を用いて、予め除湿乾燥機により140℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄された飲料用ボトルのフレーク状破砕品をメインフィーダー装置によりフィードし、ガラスファイバーをサイドフィーダー装置により表1に示した組成でフィードし、熔融混練することによりガラスファイバー強化再生ポリエチレンテレフタレート白色ペレット状の組成物を得た。さらに該組成物ペレットを140℃、2時間、除湿乾燥機で乾燥させた後、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を表1に示した組成でドライブレンド法により配合し、5オンスの射出成形機を用いて成形温度280℃、金型温度70℃の条件で物性測定用試験片を作製した。この試験片の測定結果を表1に示す。

【0042】比較例2

表1に示す(A) 廃棄された飲料用ボトルのフレーク状破砕品とガラスファイバーを用いて、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を添加しなかった以外は、実施例2と同様の方法により実施した。測定結果を表1に示す。

【0043】実施例4及び5

予め除湿乾燥機により140℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄されたコンパクトディスクのフレーク状破砕品と、(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を表2に示した組成でドライブレンド法により配合し、30mmφ二軸押出機を用いてバレル温度260℃で熔融混練し、グレーがかった白色ペレット状の組成物を得た。さらに該組成物ペレットを110℃、2時間、除湿乾燥機で乾燥させた後、5オンスの射出成形機を用いて成形温度280℃、金型温度70℃の条件で物性測定用試験片を作製した。この試験片の測定結果を表2に示す。

【0044】比較例3

(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を添加しなかった以外は、実施例4と同様の方法により実施した。測定結果を表2に示す。

【0045】実施例6及び7

サイドフィード装置をバレルの中間に設置した30mmφ二軸押出機を用いて、予め除湿乾燥機により140℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄されたコンパクト

ディスクのフレーク状破砕品と(B) エポキシ基含有エチレン共重合体をドライブレンド法により配合したものをメインフィーダー装置によりフィードし、110℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄された飲料用ボトルのフレーク状破砕品をサイドフィーダー装置により表3に示した組成で熔融混練することにより、少しグレーがかった白色ペレット状の組成物を得た。さらに該組成物ペレットを140℃、2時間、除湿乾燥機で乾燥させた後、5オンスの射出成形機を用いて成形温度280℃、金型温度70℃の条件で物性測定用試験片を作製した。この試験片の測定結果を表3に示す。

【0046】実施例8

サイドフィード装置をバレルの中間に設置した30mmφ二軸押出機を用いて、予め除湿乾燥機により140℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄された飲料用ボトルのフレーク状破砕品と(B) エポキシ基含有エチレン共重合体をドライブレンド法により配合したものをメインフィーダー装置によりフィードし、110℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄されたコンパクトディスクのフレーク状破砕品をサイドフィーダー装置により表3に示した組成で熔融混練することにより、少しグレーがかった白色ペレット状の組成物を得た。さらに該組成物ペレットを140℃、2時間、除湿乾燥機で乾燥させた後、5オンスの射出成形機を用いて成形温度280℃、金型温度70℃の条件で物性測定用試験片を作製した。この試験片の測定結果を表3に示す。

【0047】実施例9～11

予め除湿乾燥機により140℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄された飲料用ボトルのフレーク状破砕品、同様に110℃、2時間乾燥処理された(A) 廃棄されたコンパクトディスクのフレーク状破砕品、及び(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を表3に示した組成でドライブレンド法により配合し、30mmφ二軸押出機で熔融混練し、グレーがかった白色ペレット状の組成物を得た。該組成物ペレットを140℃、2時間、除湿乾燥機で乾燥させた後、5オンスの射出成形機を用いて成形温度280℃、金型温度70℃の条件で物性測定用試験片を作製した。この試験片の測定結果を表3に示す。

【0048】比較例4～6

(B) エポキシ基含有エチレン共重合体を添加しなかった以外は、実施例9と同様の方法により実施した。測定結果を表3に示す。

【0049】

【表1】

	成 分			71JIS衝撃強度 (kg・cm/cm)		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形温度 4.6kg/cm ² (℃)
	(A) ① (重量部)	(B) (重量部)	その他 (重量部)				
				23℃	-30℃		
実施例1	R-PET 80	共重合体(I) 20	——	17	9.8	15200	112
比較例1	R-PET 100	——	——	4.4	4.0	30300	142
実施例2	R-PET 93	共重合体(I) 7	GF 40	10	7.9	78100	236
実施例3	R-PET 88	共重合体(I) 12	GF 38	15	8.9	67200	233
比較例2	R-PET 100	——	GF 43	8.2	7.3	88100	240

【0050】

【表2】

	成 分		71JIS衝撃強度 (kg・cm/cm)		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形温度 18.6kg/cm ² (°C)	成形性 10/31中割 れた個数 (個)
	(A) ② (重量部)	(B) (重量部)					
			23°C	-30°C			
実施例4	R-PC 85	共重合体(1) 15	40	13	19500	133	0
実施例5	R-PC 95	共重合体(2) 5	11	6.1	23000	122	0
比較例3	R-PC 100	——	3.2	2.9	24400	135	9

【0051】

【表3】

	成 分			添加順序	7/10ット衝撃強度 (kg・cm/cm)		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形温度 18.6kg/cm ² (°C)	成形性 10/10ット中 割れた個数 (個)	耐ガソリン性 引張破断伸び の残率 (%)
	(A) ① (重量部)	(A) ② (重量部)	(C) (重量部)		23°C	-30°C				
実施例6	R-PET 40	R-PC 40	共重合体(2) 20	A	81	12	13900	71	0	17
実施例7	R-PET 47.5	R-PC 47.5	共重合体(2) 5	A	8.2	5.1	22100	84	0	5
実施例8	R-PET 40	R-PC 40	共重合体(2) 20	B	84	17	14200	74	0	15
実施例9	R-PET 40	R-PC 40	共重合体(2) 20	C	23	7.4	13900	70	0	15
実施例10	R-PET 32	R-PC 48	共重合体(2) 20	C	18	7.9	14000	75	0	9
実施例11	R-PET 48	R-PC 32	共重合体(2) 20	C	16	6.7	13800	72	0	21
比較例4	R-PET 50	R-PC 50	—	—	4.1	4.1	24600	97	7	<1
比較例5	R-PET 40	R-PC 60	—	—	4.5	4.1	24500	110	7	<1
比較例6	R-PET 60	R-PC 40	—	—	4.5	4.1	24700	76	8	<1

プロセス
 A: 成分 (A) ②と成分 (B) を溶融混練した後に、成分 (A) ①を溶融混練した。
 B: 成分 (A) ①と成分 (B) を溶融混練した後に、成分 (A) ②を溶融混練した。
 C: 成分 (A) ①、成分 (A) ②及び成分 (B) を一括混練した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

// B29K 67:00

69:00

105:26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所